

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-20820

(43) 公開日 平成6年(1994)1月28日

(51) Int. Cl. ⁵

H01F 1/34

識別記号

B
A

F 1

審査請求 未請求 請求項の数4 (全18頁)

(21) 出願番号 特願平2-410198

(22) 出願日 平成2年(1990)12月11日

(31) 優先権主張番号 特願平2-247967

(32) 優先日 平2(1990)9月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72) 発明者 山崎 巖

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 松本 清治

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

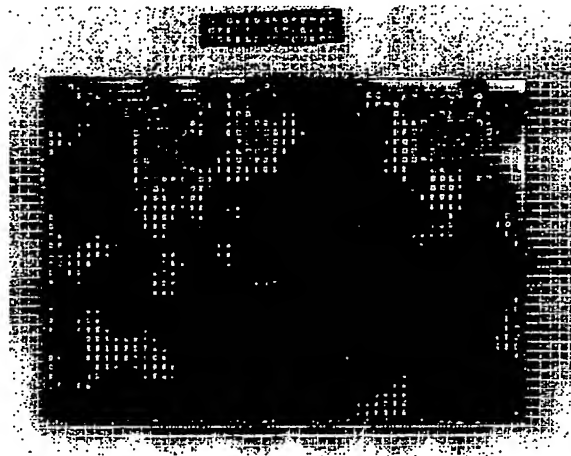
(54) 【発明の名称】 複合スピネルフェライト微細粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 結晶の平均短軸径 y が $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ の範囲内で、X線回折によって求められる $(1, 1, 1)$ 面の結晶サイズ x (\AA) と平均短軸径 y (\AA) との比 x/y が 0.7 以下である含水酸化第2鉄と、2価の金属の、非晶質の水酸化物或いは非晶質の炭酸化物とを含有する水系スラリーを作製する。そして、この水系スラリーを、 $\text{pH} 9.0 \sim 13.0$ 、反応温度 $150 \sim 230^\circ\text{C}$ の条件で水熱反応させて、下記一般式(I) で表される、平均粒径が $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲内の複合スピネルフェライト微細粒子を製造する。

【数3】 [式中Mは、Mn、NiおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属原子を表す。]

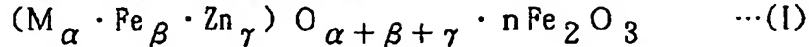
【効果】 上記複合スピネルフェライト微細粒子は、粒径が均一で、組成がほぼ一定であるため、ばらつきのない、磁気特性の安定した軟磁性焼結フェライトや軟磁性フェライト粉末を製造できる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表され、平均粒径が0.01~0.2μmの範囲内であることを特徴とする複合



〔式中Mは、Mn、NiおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属原子を表す。α、β、γ、nは、下記式(1)~(4)の関係を満足する数を表す。〕

$$0.1 \leq \alpha \leq 0.75 \quad \cdots (1)$$

$$0 \leq \beta \leq 0.3 \quad \cdots (2)$$

$$0.05 \leq \gamma \leq 0.6 \quad \cdots (3)$$

$$0.8 \leq n \leq 1.2 \quad \cdots (4)$$

【請求項2】上記式(1)中のα、β、γ、nが、下記式(5)~(10)の関係を満足する数を表している請求項1記載の複合スピネルフェライト微細粒子。

$$0.5 \leq \alpha \leq 0.75 \quad \cdots (5)$$

$$0.005 \leq \beta \leq 0.3 \quad \cdots (6)$$

$$0.05 \leq \gamma \leq 0.5 \quad \cdots (7)$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 1 \quad \cdots (8)$$

$$\alpha + \beta > \gamma \quad \cdots (9)$$

$$n = 1 \quad \cdots (10)$$

【請求項3】電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径yが100~2000Åの範囲内、かつ、X線回折によって求められる(1, 1, 1)面の結晶サイズx(Å)と、上記平均短軸径y(Å)との比x/yが0.7以下である含水酸化第2鉄と、3価の鉄の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、亜鉛の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、鉄、マンガン、ニッケルおよび銅からなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物とを含有し、pHが9.0~13.0の範囲内に調整された水系スラリーを、150~230℃で水熱反応させることを特徴とする請求項1記載の複合スピネルフェライト微細粒子の製造方法。

【請求項4】電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径yが100~2000Åの範囲内、かつ、X線回折によって求められる(1, 1, 1)面の結晶サイズx(Å)と、上記平均短軸径y(Å)との比x/yが0.7以下である含水酸化第2鉄と、2価の鉄の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、亜鉛の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、マンガン、ニッケルおよび銅からなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物とを含有し、pHが6.5~9.0の範囲内に調整された水系スラリーを、150~230℃で水熱反応させることを特徴とする請求項2記載の複合スピネルフェライト微細粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軟磁性焼結フェライト

スピネルフェライト微細粒子。

【化1】

の原料や軟磁性フェライト粉末として使用される、新規な複合スピネルフェライト微細粒子と、その製造方法に関するものである。

【0002】

10 【従来の技術】フェライトコア、磁気ヘッド等の軟磁性焼結フェライトの原料や、或いは磁気インキ等の塗膜中、トナー、成形品等の樹脂中に分散される軟磁性フェライト粉末として、一般式 $M' O \cdot Fe_2 O_3$ (M' は2価の金属を表す)で表されるスピネルフェライトの変型である、3価の鉄および2価の亜鉛と、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等の2価の金属とを含む複合スピネルフェライトが、高透磁率、高飽和磁化を有すると共に、キュリー温度のコントロールが可能であるため、注目されている。

20 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、現在供給されている、上記複合スピネルフェライト材料で作成したフェライトコア、チップインダクター、磁気ヘッド等の焼結フェライトや、これを分散した磁気インキ、トナー、成形品等は、透磁率、飽和磁化、キュリー温度等の磁気特性にばらつきを生じ易く、量産時における品質の安定性に問題があった。

30 【0004】本発明者らは、従来の複合スピネルフェライト材料から製造された製品の特性がばらつく原因について、検討を行った。その結果、現在知られている製造方法で製造された複合スピネルフェライト材料は、その製造方法によって、各成分の組成が一定でなかったり、粒径の小さいものが得られなかったり、或いは、粒径のばらつきが大きく粒度分布が一定でなかったりし、それが原因となって、製品の特性にばらつきを生じることを見出した。

40 【0005】すなわち、現在知られている複合スピネルフェライト材料の製造方法には、大別して、乾式法と湿式法の2法があり、乾式法では、複合スピネルフェライト粉で、一定の比率を有するものができず、このため、フェライト焼結時の焼結温度、雰囲気等の諸条件の厳密な管理が必要であった。また、1000℃以上で焼成して得られるフェライトは塊状であり微粉碎して粒状化しなければならず、このため、1μm以下の微細な粒子を製造することが困難である上、粒度分布の広がりを抑えて粒径を一定にすることができない。

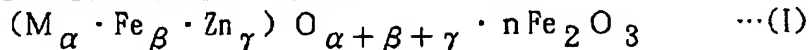
50 【0006】また、焼結体においては、粒子の粒径が大きいと、焼結時に高温が必要であり、したがって、磁区の大きさが数μm~数10μmと巨大化して、均一で微細な磁区を持ったフェライト焼結体を得られない。ま

た、粒度分布にばらつきがある場合には、磁区の分布状態が一定でなくなつて、焼結体の磁気特性に問題を生じる。

【0007】複合スピネルフェライトの粒子を、塗膜や樹脂中に分散される粉体として使用する場合に、粒子の粒径が大きいと、塗膜のビヒクル中や樹脂中に均一に分散することができなくなり、また、粒径にばらつきがあると分散性が一定せず、やはり均一に分散することができなくなる。このため、磁気インキ等の塗膜の場合には、当該塗膜の表面平滑性が低下し、成形品の場合には、寸法精度が低下すると共に、磁気特性にばらつきを生じることになる。

【0008】複合スピネルフェライト材料の製造方法のうち、湿式法には、各金属塩を含み、アルカリによって懸濁された水酸化物懸濁液を、100℃以下の低温で、気体または液体の酸化剤で酸化してフェライト粒子を製造する方法（例えば特公昭42-20381号公報、特公昭46-4217号公報参照）と、上記水酸化物懸濁液を、過剰アルカリの存在下、300℃前後の高温で水熱反応させてフェライト粒子を製造する方法（例えば特公昭49-6636号公報、特開昭59-55002号公報参照）とがある。

【0009】ところが、前者の方法では、酸化剤による強制的な酸化が行われるため、2価の鉄と3価の鉄との割合の緻密なコントロールができず、生成条件の微妙な変化により、組成が大きくばらついてしまう。一方、後者の方法では、大過剰のアルカリの存在下で反応が行われるため、組成中の亜鉛が溶出してしまう。そこで、通常は、溶出量を見越した過剰の亜鉛を投入して反応が行



【式中Mは、Mn、NiおよびCuからなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属原子を表す。 α 、 β 、 γ 、 n は、下記式(1)～(4)の関係を満足する数を表す。】

$$0.1 \leq \alpha \leq 0.75 \quad \dots(1)$$

$$0 \leq \beta \leq 0.3 \quad \dots(2)$$

$$0.05 \leq \gamma \leq 0.6 \quad \dots(3)$$

$$0.8 \leq n \leq 1.2 \quad \dots(4)$$

本発明の複合スピネルフェライト微細粒子の平均粒径が、0.01～0.2 μm の範囲内に限定されるのは、以下の理由による。

【0014】平均粒径の上限が0.2 μm を上回ると、焼結体の場合には高温焼成が必要となり、焼結体の磁区の巨大化が起る。また、粉体で使用する場合には分散性の低下が起る。一方、平均粒径の下限が0.01 μm を下回ると、副成する塩類の水洗除去が困難となり、焼結性、分散性が低下するおそれがある。

【0015】したがって、本発明の複合スピネルフェライト微細粒子においては、平均粒径が、0.01～0.2 μm の範囲内に限定されるのである。上記式(I)で表

われるが、亜鉛の溶出量は、アルカリ濃度、水熱反応の温度等の条件により微妙に変化するため、フェライト粒子中に取り込まれる亜鉛の量を正確にコントロールすることができない。このため、組成が大きくばらついてしまう。また、上記のように大過剰のアルカリの存在下で反応が行われるため、フェライト粒子中にアルカリが不純物として残存して、フェライトの磁気特性を劣化させる可能性がある。

【0010】以上のように、従来の湿式法で製造された複合スピネルフェライトは、組成が大きくばらつくため、最終製品の特性を一定にすることができない。また、上記湿式法のうち、後者の方法では、高アルカリ、高温で反応が行われるため、0.2 μm 以下の微細な粒子を製造することが困難であるという問題もある。

【0011】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、ばらつきのない、磁気特性の安定した製品を製造することができる複合スピネルフェライト微細粒子とその製造方法を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の複合スピネルフェライト材料の欠点を解消すべく検討を行い、その結果、ばらつきのない、優れた特性を有する製品を得ることができる複合スピネルフェライト微細粒子と、その製造方法とを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の複合スピネルフェライト微細粒子は、下記一般式(I)で表され、平均粒径が0.01～0.2 μm の範囲内であることを特徴としている。

【0013】

【化2】

される複合スピネルフェライト微細粒子のうち、式(I)中の α 、 β 、 γ 、 n が、下記式(5)～(10)の関係を満足する数であるものを製造する本発明の製造方法（以下「第1の製造方法」という）は、電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y (Å)が100～2000 Åの範囲内で、かつ、X線回折によって求められる(1, 1)面の結晶サイズ x (Å)と、上記平均短軸径 y (Å)との比 x/y が0.7以下である含水酸化第2鉄と、2価の鉄の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、亜鉛の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、マンガン、ニッケルおよび銅からなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物とを含有し、pHが6.5～9.0の範囲内に調整された水系スラリーを、150～230℃で水熱反応させることを特徴としている。

【0016】

$$0.5 \leq \alpha \leq 0.75 \quad \dots(5)$$

$$0.005 \leq \beta \leq 0.3 \quad \dots(6)$$

$$0.05 \leq \gamma \leq 0.5 \quad \dots(7)$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 1 \quad \cdots (8)$$

$$\alpha + \beta > \gamma \quad \cdots (9)$$

$$n = 1 \quad \cdots (10)$$

上記第1の製造方法において、水熱反応時の水系スラリーのpHが6.5～9.0の中性ないし微アルカリ性に限定されるのは、以下の理由による。

【0017】pHが6.5未満では、水熱反応によるフェライト粒子の生成が阻害されるばかりでなく、水系スラリーが酸性になるので、オートクレープ等の反応容器の耐久性が低下してしまう。一方、pHが9.0を上回ると、前述したように、フェライト粒子中へアルカリが混入する。したがって、水系スラリーのpHは6.5～9.0の範囲内に限定される。

【0018】また、上記水熱反応の反応温度が150～230℃に限定されるのは、以下の理由による。反応温度が150℃未満では、反応の進行速度が遅すぎて長時間を要する上、反応生成物中に、未反応成分が残存するおそれがある。一方、反応温度が230℃を上回ると、反応設備の材質、構造上、非経済である。したがって、反応温度は150～230℃の範囲内に限定される。なお、上記反応温度は、160～190℃の範囲内であることが好ましい。

【0019】第1の製造方法に使用される水系スラリーとしては、前記一般式(I)中の3価の鉄の原料である含水酸化第2鉄と、2価の鉄の原料である2価の鉄の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、亜鉛の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、マンガン、ニッケルおよび銅からなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物とを含有するものが用いられる。

【0020】含水酸化第2鉄としては、電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y が100～2000Åの範囲内で、かつ、X線回折によって求められる(1, 1)面の結晶サイズ x (Å)と、上記平均短軸径 y (Å)との比 x/y が0.7以下であるものが使用される。上記 x/y の値が0.7以下に限定されるのは、以下の理由による。

【0021】 x/y の値が0.7を上回ると、含水酸化第2鉄の結晶性が高くなり過ぎて反応性が低下し、pH6.5～9.0、反応温度150～230℃の反応条件ではフェライト化が困難で、反応生成物中に、未反応の含水酸化第2鉄の結晶が多量に残留してしまう。未反応の含水酸化第2鉄の結晶の残留を防止するためには、反応温度を240～350℃に上げ、さらにpHを9.0以上にしなければならず、前述したように、亜鉛の溶出やアルカリの混入が発生して組成が大きくばらつき、また、結晶成長の速度が速くなって、生成されるフェライト粒子が巨大化してしまう。これに対し、 x/y が0.7以下であれば、含水酸化第2鉄は低結晶性で、反応速度が早いので、pH6.5～9.0の中性ないし微アルカ

リ性の条件下、反応温度150～230℃の低温で反応させることが可能となる。

【0022】また、含水酸化第2鉄の平均短軸径 y が、100～2000Åに限定されるのは、平均短軸径 y が100Å未満では、生成する複合スピネルフェライトの平均粒径が0.01μm未満になり、2000Åを超えると、生成する複合スピネルフェライトの平均粒径が0.2μmを上回る。上記含水酸化第2鉄は、従来公知の種々の製法、例えば、特開昭50-80999号公報に記載された製法等によって製造することができる。

【0023】水系スラリーにおける含水酸化第2鉄のスラリー濃度は特に限定されないが、2.5～5.5重量%の範囲内であることが好ましく、4～5重量%の範囲内であることがより好ましい。水系スラリーにおける含水酸化第2鉄のスラリー濃度が2.5重量%未満では、1回の反応で得られるフェライト粒子の収量が少なくなり、経済的に不利となり、5.5重量%を上回ると、スラリーの粘度が高くなって、均一な懸濁スラリーが得られなくなるおそれがある。

【0024】上記含水酸化第2鉄と共に水系スラリー中に含有される2価の鉄、亜鉛、並びに、マンガン、ニッケルおよび銅からなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物は、それぞれの金属の硫酸塩、塩化物等の水溶性塩を、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリで、pH6.5～9.0に中和して得られる。

【0025】各金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物の、水系スラリー中における配合割合は、前述したように、複合スピネルフェライト微細粒子の組成比とほぼ一致するので、含水酸化第2鉄の配合割合を元にして、目的とする組成比に合わせた量を配合すれば良い。なお、上記各成分の混合に際しては、2価の金属イオンの酸化を防止するために、混合を密閉容器中で行うと共に、液中に窒素ガス等の不活性ガスを流通させることが好ましい。

【0026】上記水系スラリーを用いた水熱反応は、オートクレープ等の反応容器で行うことができる。水熱反応の時間は、水系スラリーの濃度や仕込み量等に応じて、適宜の値に設定することができる。反応終了後は、反応生成物を液体と濾別し、水洗したのち乾燥すれば、所望の複合スピネルフェライト微細粒子が得られる。なお、乾燥に際しては、特にフェライト中の2価の鉄イオンの酸化を防止するため、不活性ガスを流通させる等して、非酸化性の雰囲気中で乾燥を行うことが好ましい。

【0027】前記式(I)で表される複合スピネルフェライト微細粒子のうち、式(I)中の α 、 β 、 γ 、 n が式(5)～(10)で定義した範囲を1つでも外れるものは、その組成比にもよるが、水熱反応時の水系スラリーのpHが中性ないし微アルカリ性である上記第1の製造方法では、製造することが難しい。すなわち、水熱反応時の水

系スラリーのpHが中性ないし微アルカリ性では、フェライト粒子の生成が完全でなく、フェライト粒子の粒径にばらつきが生じたり、反応生成物中に、未反応の含水酸化第2鉄が残存したりするおそれがある。

【0028】このため、 α 、 β 、 γ 、 n が式(5)～(10)で定義した範囲を1つでも外れる上記複合スピネルフェライト微細粒子を製造するには、水系スラリーのpHを9.0以上のアルカリ性にしなければならないが、水系スラリーのpHを9.0以上にすると、含水酸化第2鉄の反応性が高くなり、そのまま反応させたのでは、フェライト粒子が巨大化して、粒径が0.2 μ mを超えるおそれがある。

【0029】これに対し、本発明の他の製造方法（以下「第2の製造方法」という）によれば、上記複合スピネルフェライト微細粒子を、その粒径を巨大化させることなく製造することができる。すなわち、本発明の第2の製造方法は、電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y が100～2000 \AA の範囲内で、かつ、X線回折によって求められる(1, 1, 1)面の結晶サイズ x (\AA)と、上記平均短軸径 y (\AA)との比 x/y が0.7以下である含水酸化第2鉄と、3価の鉄の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、亜鉛の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物と、鉄、マンガン、ニッケルおよび銅からなる群より選ばれた少なくとも1種の2価の金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物とを含有し、pHが9.0～13.0の範囲内に調整された水系スラリーを、150～230 $^{\circ}\text{C}$ で水熱反応させることを特徴としている。なお、ここで使用される3価の鉄の非晶質水酸化物または非晶質炭酸化物の出発原料としては、硫酸第2鉄 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 、塩化第2鉄 $[\text{FeCl}_3]$ 等があげられる。

【0030】上記第2の製造方法によれば、pHが9.0以上の状態で反応性が高くなる含水酸化第2鉄の一部を、3価の鉄の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物に置き換えることにより、pHが9.0以上の条件下での反応時における、フェライト粒子の巨大化を防止することができる。上記水熱反応において、水系スラリーのpHが9.0～13.0に限定されるのは、以下の理由による。

【0031】pHが9.0未満では、前述したように、各成分の組成比によっては、フェライト粒子の生成が完全でなく、フェライト粒子の粒径にばらつきが生じたり、反応生成物中に、未反応の含水酸化第2鉄が残存したりする場合がある。一方、pHが13.0を上回ると、水熱反応終了後に、アルカリによる亜鉛等の溶出が発生して、反応生成物の組成が大きくばらついてしまい、各成分の組成比を、原料の仕込み量と一致させることができなくなってしまう。したがって、水系スラリーのpHは9.0～13.0の範囲内に限定される。

【0032】なお、上記第2の製造方法において使用さ

れる含水酸化第2鉄、並びに、2価の金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物としては、先の製造方法で利用したものと同じ化合物を使用することができる。水系スラリーにおける含水酸化第2鉄のスラリー濃度や、2価の金属の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物の、水系スラリー中における配合割合についても、先の第1の製造方法と同じで良い。

【0033】反応条件、反応に使用する装置、反応終了後の反応生成物の処置等についても、先の第1の製造方法と同様に行えば良い。

【0034】

【作用】上記構成からなる、本発明の複合スピネルフェライト微細粒子は、組成が単一であると共に、粒子の粒径が小さく、かつ粒径範囲の広がりが狭いため、焼結体においては、700～800 $^{\circ}\text{C}$ の低温焼結により、均質で密度の高い焼結体を得ることができる。このため、高温焼成による組成変化等のおそれもない。また、得られた焼結体は、磁区の大きさが0.1～2 μ mと小さく、かつ均一であるため、優れた磁気特性を有するものとなる。また、磁区の大きさが小さく、かつ均一である焼結体は、特に磁気ヘッド用フェライトやチップインダクターとして使用した場合に、精密加工性、耐摩耗性、摺動ノイズ特性に優れており、極めて有用である。一方、粉体を分散する場合には、ビヒクル中や樹脂中に容易、かつ均一に分散させることができるので、磁気インキ等の塗膜においては、粒子が微細なものと相俟って、優れた表面平滑性を有する塗膜を形成できる。また、成形品の場合には、寸法精度が向上する。そして、上記何れの場合にも、特性が均一な製品を製造することが可能となる。

【0035】一方、本発明の第1の製造方法においては、pH6.5～9.0の中性ないし微アルカリ性の条件下、反応温度150～230 $^{\circ}\text{C}$ の低温で水熱反応させているので、亜鉛が溶出したり、フェライト粒子中にアルカリが残存したりするおそれがない。したがって、フェライト粒子の組成を、各成分の原料の仕込み量とほぼ一致させることができるので、各成分の量を正確にコントロールすることが可能となり、生成されるフェライト粒子の組成をほぼ一定に保つことができる。また、上記のように、反応温度が150～230 $^{\circ}\text{C}$ と従来に比べて低いので、粒子が微細で、かつ粒径のコントロールが容易になり、生成されるフェライト粒子の粒径を、前記0.01～0.2 μ mの範囲内に保つことができる。

【0036】また、本発明の第2の製造方法によれば、pH9.0～13.0のアルカリ性の条件下でのフェライト粒子の巨大化を防止する、3価の鉄の非晶質水酸化物或いは非晶質炭酸化物の存在下、pH9.0～13.0のアルカリ性の条件で反応を行うので、水熱反応時の水系スラリーのpHが中性ないし微アルカリ性では製造することが難しい、式(I)中の α 、 β 、 γ 、 n が式(5)～(10)

で定義した範囲を1つでも外れる複合スピネルフェライト微細粒子を、その粒径を巨大化させることなく、製造することができる。

【0037】

【実施例】以下に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明する。

実施例1

電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y が800 Åで、X線回折によって求められる(1, 1, 1)面の結晶サイズ x と上記平均短軸径 y との比 x/y が0.19である低結晶性の含水酸化第2鉄(FeOOH) 0.5 mol と、蒸留水1.1 lとを混合し、密閉容器中で、液中に0.8 l/分の窒素ガスを流通させつつ、ホモディスペを用いて均一に分散させた。なお、上記含水酸化第2鉄としては、窒素気流中で、炭酸ナトリウム水溶液に硫酸第1鉄水溶液を加えて反応させたのち、空気酸化して製造したものを使用した。

【0038】次に、攪拌を続けながら、上記懸濁液に、まず、NaOH(試薬特級、フレーク状)の水溶液(濃度5 mol/l) 0.10 lを加え、次に、 $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級)の水溶液(濃度2.0 mol/l) 0.075 lと、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級)の水溶液(濃度1.25 mol/l) 0.02 lと、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級)の水溶液(濃度1.0 mol/l) 0.075 lとの混合液を添加して水系スラリーを得た。

【0039】なお、上記NaOHの添加量は、 MnSO_4 、 FeSO_4 および ZnSO_4 の総量の1.0当量に相当している。また、上記水系スラリー中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2 : 0.6 : 0.1 : 0.3$ であった。次に、上記水系スラリーをオートクレーブ中に収容して、200℃、3時間の水熱反応を行った。水熱反応時の水系スラリーのpHは6.86であった。

【0040】反応終了後、反応液を濾過して固形分を回収し、水洗した後、窒素ガスを流通させた非酸化性の雰囲気中で、80℃で乾燥させて反応生成物を得た。得られた反応生成物は、図1の透過電子顕微鏡写真(倍率30000倍)に示すように、ほぼ粒径が揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、0.1 μmであった。

【0041】上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図9に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法(2価の鉄については化学分析法)によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 68.12\%$ 、 $\text{MnO} = 18.38\%$ 、 $\text{FeO} = 3.01\%$ 、 $\text{ZnO} = 10.49\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1.99 : 0.606 : 0.098 : 0.301$ で、仕込み量

と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピネルフェライトであることが確認された。

【0042】なお、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

実施例2

水系スラリー中に含まれる各金属イオンのモル比を、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2 : 0.6 : 0.04 : 0.36$ とし、水熱反応の温度を170℃にしたこと以外は、上記実施例1と同様にして、反応生成物を得た。

【0043】得られた反応生成物は、図2の透過電子顕微鏡写真(倍率30000倍)に示すように、ほぼ粒径が揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、0.07 μmであった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図10に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。

【0044】また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法(2価の鉄については化学分析法)によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 68.75\%$ 、 $\text{MnO} = 17.44\%$ 、 $\text{FeO} = 1.21\%$ 、 $\text{ZnO} = 12.60\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2.02 : 0.577 : 0.039 : 0.363$ で、仕込み量と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピネルフェライトであることが確認された。

【0045】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

実施例3

水系スラリー中に含まれる各金属イオンのモル比を、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2 : 0.68 : 0.24 : 0.08$ とし、水熱反応の温度を150℃にしたこと以外は、上記実施例1と同様にして、反応生成物を得た。

【0046】得られた反応生成物は、図3の透過電子顕微鏡写真(倍率30000倍)に示すように、ほぼ粒径が揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、0.15 μmであった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図11に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。

【0047】また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法(2価の鉄については化学分析法)によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 69.03\%$ 、 $\text{MnO} = 28.88\%$ 、 $\text{FeO} = 7.31\%$ 、 $\text{ZnO} = 2.78\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2.00 : 0.682 : 0.236 : 0.079$ で、仕込み量と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピネルフェライトであることが確認された。

【0048】また、固形分を回収した後の濾液について

原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

実施例4

含水酸化第2鉄として、電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y が 350 \AA で、X線回折によって求められる $(1, 1, 1)$ 面の結晶サイズ x と上記平均短軸径 y との比 x/y が 0.41 である低結晶性のものを使用したこと以外は、上記実施例1と同様にして、反応生成物を得た。

【0049】得られた反応生成物は、図4の透過電子顕微鏡写真（倍率30000倍）に示すように、ほぼ粒径が揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.07 \mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図12に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。

【0050】また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法（2価の鉄については化学分析法）によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 68.54\%$ 、 $\text{MnO} = 18.20\%$ 、 $\text{FeO} = 3.04\%$ 、 $\text{ZnO} = 10.22\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2.01 : 0.600 : 0.099 : 0.294$ で、仕込み量と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピネルフェライトであることが確認された。

【0051】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

実施例5

含水酸化第2鉄として、電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y が 230 \AA で、X線回折によって求められる $(1, 1, 1)$ 面の結晶サイズ x と上記平均短軸径 y との比 x/y が 0.58 である低結晶性のものを使用し、水熱反応の温度を 170°C にしたこと以外は、上記実施例1と同様にして、反応生成物を得た。

【0052】得られた反応生成物は、図5の透過電子顕微鏡写真（倍率30000倍）に示すように、ほぼ粒径が揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.04 \mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図13に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。

【0053】また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法（2価の鉄については化学分析法）によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 68.43\%$ 、 $\text{MnO} = 18.18\%$ 、 $\text{FeO} = 3.08\%$ 、 $\text{ZnO} = 10.31\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2.00 : 0.599 : 0.100 : 0.296$ で、仕込み量と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピネルフェライトであることが確認された。

【0054】また、固形分を回収した後の濾液について

原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

比較例1

含水酸化第2鉄として、電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y が 300 \AA で、X線回折によって求められる $(1, 1, 1)$ 面の結晶サイズ x と上記平均短軸径 y との比 x/y が 0.79 で、比較的結晶性の高いものを使用し、水熱反応の温度を 230°C にしたこと以外は、上記実施例1と同様にして、反応生成物を得た。なお、上記含水酸化第2鉄は、過剰の水酸化ナトリウム中で反応を行う、いわゆるアルカリサイド法で製造した。

【0055】得られた反応生成物には、図6の透過電子顕微鏡写真（倍率30000倍）に示すように、未反応の含水酸化第2鉄の針状結晶が多量に残存していた。また、上記反応生成物の組成をX線回折によって同定したところ、図14に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピネル型フェライトと未反応の含水酸化第2鉄の混合物であることが確認された。

【0056】比較例2

含水酸化第2鉄として、電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y が 170 \AA で、X線回折によって求められる $(1, 1, 1)$ 面の結晶サイズ x と上記平均短軸径 y との比 x/y が 0.85 で、比較的結晶性の高いものを使用し、水熱反応の温度を 230°C にしたこと以外は、上記実施例1と同様にして、反応生成物を得た。なお、上記含水酸化第2鉄は、硫酸酸性中で反応を行う、いわゆる酸性サイド法で製造した。

【0057】得られた反応生成物には、図7の透過電子顕微鏡写真（倍率30000倍）に示すように、未反応の含水酸化第2鉄の針状結晶が多量に残存していた。また、上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図15に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピネル型フェライトと未反応の含水酸化第2鉄の混合物であることが確認された。

【0058】比較例3

NaOH 水溶液（濃度 5 mol/l ）の添加量を、 MnSO_4 、 FeSO_4 、および ZnSO_4 の総量の 2.0 当量に相当する 0.20 にしたこと以外は、上記実施例1と同様にして、反応生成物を得た。なお、水熱反応時の水系スラリーのpHは 13.1 であった。

【0059】得られた反応生成物は、図8の透過電子顕微鏡写真（倍率30000倍）に示すように、粒径が不揃いな立方晶で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.25 \mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図16に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。

【0060】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったところ、添加量の 8.31% の溶出亜鉛が確認された。

実施例6

電子顕微鏡観察により測定された平均短軸径 y が 250 \AA で、X線回折によって求められる $(1, 1, 1)$ 面の結晶サイズ x と上記平均短軸径 y との比 x/y が 0.46 である低結晶性の含水酸化第2鉄 (FeOOH) 0.17 mol と、蒸溜水 0.75 l とを混合し、密閉容器中で、液中に 0.8 l/分 の窒素ガスを流通させつつ、ホモディスパーを用いて均一に分散させた。なお、上記含水酸化第2鉄としては、窒素気流中で、炭酸ナトリウム水溶液に硫酸第1鉄水溶液を加えて反応させたのち、空気酸化して製造したものを使用した。

【0061】次に、攪拌を続けながら、上記懸濁液に、まず、 NaOH (試薬特級、フレーク状) の水溶液 (濃度 5 mol/l) 0.047 l を加え、次に、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級) の水溶液 (濃度 0.2 mol/l) 0.047 l と、 $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級) の水溶液 (濃度 2.0 mol/l) 0.039 l と、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級) の水溶液 (濃度 1.0 mol/l) 0.02 l と、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級) の水溶液 (濃度 1.0 mol/l) 0.018 l との混合液を添加して水系スラリーを得たのち、さらに、 NaOH (試薬特級、フレーク状) の水溶液 (濃度 5 mol/l) を加えて pH を 12.5 に調整した。

【0062】なお、上記水系スラリー中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1.88 : 0.78 : 0.20 : 0.18$ であった。次に、上記水系スラリーをオートクレーブ中に収容して、 200°C 、3時間の水熱反応を行った。水熱反応終了時の水系スラリーの pH は 10.7 であった。反応終了後、反応液を濾過して固形分を回収し、水洗した後、窒素ガスを流通させた非酸化性の雰囲気中で、 80°C で乾燥させて反応生成物を得た。

【0063】得られた反応生成物は、図17の透過電子顕微鏡写真 (倍率 30000 倍) に示すように、粒径の揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.12 \mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図25に示すように、マンガナー亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。

【0064】また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法 (2価の鉄については化学分析法) によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 63.70\%$ 、 $\text{MnO} = 23.95\%$ 、 $\text{FeO} = 6.18\%$ 、 $\text{ZnO} = 6.15\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1.87 : 0.792 : 0.202 : 0.177$ で、仕込み量と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピネルフェライトであることが確認された。

【0065】なお、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

実施例7

水系スラリー中に含まれる各金属イオンのモル比を、

$\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2.08 : 0.68 : 0.08 : 0.24$ としたこと以外は、上記実施例6と同様にして、反応生成物を得た。

【0066】得られた反応生成物は、図18の透過電子顕微鏡写真 (倍率 30000 倍) に示すように、ほぼ粒径が揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.12 \mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、組成上では Fe^{3+} が過剰であるにもかかわらず、図26に示すように、未反応の Fe^{2+} 、 O が認められないマンガナー亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。

【0067】また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法 (2価の鉄については化学分析法) によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 69.67\%$ 、 $\text{MnO} = 20.33\%$ 、 $\text{FeO} = 2.39\%$ 、 $\text{ZnO} = 8.21\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 2.09 : 0.687 : 0.08 : 0.242$ で、仕込み量と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピネルフェライトであることが確認された。

【0068】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

実施例8

水系スラリー中に含まれる各金属イオンのモル比を、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1.96 : 0.40 : 0.62$ としたこと以外は、上記実施例6と同様にして、反応生成物を得た。

【0069】得られた反応生成物は、図19の透過電子顕微鏡写真 (倍率 30000 倍) に示すように、ほぼ粒径が揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.85 \mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図27に示すように、ニッケルー亜鉛混合のスピネル型フェライトであった。

【0070】また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 66.61\%$ 、 $\text{NiO} = 12.54\%$ 、 $\text{ZnO} = 21.04\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1.979 : 0.398 : 0.612$ で、仕込み量と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピネルフェライトであることが確認された。

【0071】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

実施例9

水系スラリー中に含まれる各金属イオンのモル比を、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1.88 : 0.40 : 0.08 : 0.62$ としたこと以外は、上記実施例6と同様にして、反応生成物を得た。

【0072】得られた反応生成物は、図20の透過電子

顕微鏡写真(倍率30000倍)に示すように、ほぼ粒径が揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.12\mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図28に示すように、ニッケル-亜鉛混合のスピンル型フェライトであった。

【0073】また、フェライトの組成を、誘導結合プラズマ原子分光分析法(2価の鉄については化学分析法)によって定量したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 63.35\%$ 、 $\text{NiO} = 12.75\%$ 、 $\text{FeO} = 2.43\%$ 、 $\text{ZnO} = 21.13\%$ であった。また、粒子中に含まれる各金属イオンのモル比は、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1.874 : 0.403 : 0.079 : 0.613$ で、仕込み量と分析誤差の範囲内で一致しており、得られたフェライトが、複合スピンルフェライトであることが確認された。

【0074】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

比較例4

NaOHの水溶液(濃度 5mol/l)の添加総量を、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MnSO_4 、 FeSO_4 および ZnSO_4 の総量の1.0当量に相当する 0.047l にしたこと以外は、上記実施例6と同様にして、反応生成物を得た。なお、水熱反応時の水系スラリーのpHは7.2であった。

【0075】得られた反応生成物は、図21の透過電子顕微鏡写真(倍率30000倍)に示すように、粒径が不揃いな粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、粒径分布に2つのピークが存在する2項分布を示していた。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図29に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピンル型フェライトと、未反応の含水酸化第2鉄の混合物であることが確認された。

【0076】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったところ、添加量の2.14%の溶出亜鉛が確認された。

比較例5

水系スラリーに $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (試薬特級)の水溶液(濃度 0.2mol/l) 0.047l を配合しなかったこと以外は、上記実施例6と同様にして、反応生成物を得た。

【0077】得られた反応生成物は、図22の透過電子顕微鏡写真(倍率30000倍)に示すように立方晶で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.35\mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図30に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピンル型フェライトであった。

【0078】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

比較例6

水系スラリーに含水酸化第2鉄 0.17mol を配合しなかったこと以外は、上記実施例6と同様にして、反応生成物を得た。

【0079】得られた反応生成物は、図23の透過電子顕微鏡写真(倍率50000倍)に示すように、粒径の揃った粒状で、写真から平均粒径を求めたところ、 $0.009\mu\text{m}$ であった。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図31に示すように、マンガン-亜鉛混合のスピンル型フェライトであった。

【0080】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったが、亜鉛その他の組成金属イオンは確認されなかった。

比較例7

NaOHの水溶液(濃度 5mol/l)の添加総量を、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NiSO_4 、 FeSO_4 および ZnSO_4 の総量の1.0当量に相当する 0.044l にしたこと以外は、上記実施例9と同様にして、反応生成物を得た。なお、水熱反応時の水系スラリーのpHは6.9であった。

【0081】得られた反応生成物には、図24の透過電子顕微鏡写真(倍率30000倍)に示すように、未反応の含水酸化第2鉄の針状結晶が多量に残存していた。上記反応生成物の組成を、X線回折によって同定したところ、図32に示すように、ニッケル-亜鉛混合のスピンル型フェライトと、未反応の含水酸化第2鉄の混合物であることが確認された。

【0082】また、固形分を回収した後の濾液について原子吸光分析を行ったところ、添加量の2.14%の溶出亜鉛が確認された。なお、中和のためのアルカリとして、NaOHに代えて Na_2CO_3 を使用した場合にも、上記実施例1~9、比較例1~7と同様の結果が得られた。

【0083】

【発明の効果】本発明の複合スピンルフェライト微細粒子は、以上のように構成されており、粒径が小さく、かつ粒度分布がシャープであるため、焼結体の場合には、緻密で均質な焼結体を製造することができ、粉体として使用する場合には、分散性が良い。したがって、本発明の複合スピンルフェライト微細粒子によれば、ばらつきのない、安定した製品を製造することができる。また、本発明の製造方法によれば、上記本発明の複合スピンルフェライト微細粒子を、効率良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた複合スピンルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例2で得られた複合スピンルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例3で得られた複合スピンルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 4】実施例 4 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 5】実施例 5 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 6】比較例 1 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 7】比較例 2 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 8】比較例 3 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 9】実施例 1 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 10】実施例 2 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 11】実施例 3 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 12】実施例 4 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 13】実施例 5 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 14】比較例 1 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 15】比較例 2 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 16】比較例 3 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 17】実施例 6 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 18】実施例 7 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 19】実施例 8 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 20】実施例 9 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 21】比較例 4 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 22】比較例 5 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 23】比較例 6 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 24】比較例 7 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の粒子構造を示す透過電子顕微鏡写真である。

【図 25】実施例 6 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 26】実施例 7 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 27】実施例 8 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 28】実施例 9 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

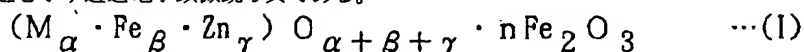
【図 29】比較例 4 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 30】比較例 5 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 31】比較例 6 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

【図 32】比較例 7 で得られた複合スピネルフェライト微細粒子の組成を X 線回折により同定した結果を示すグラフである。

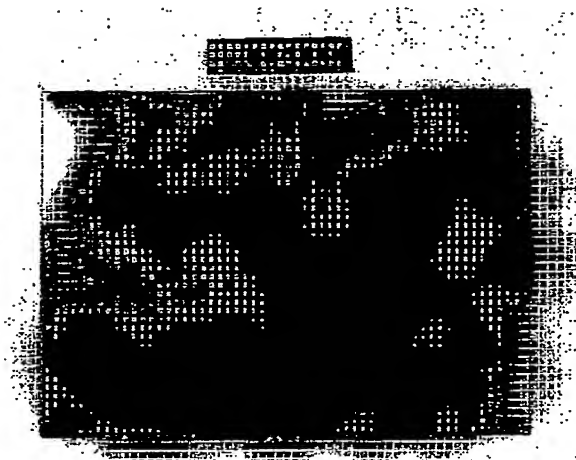
【化 3】



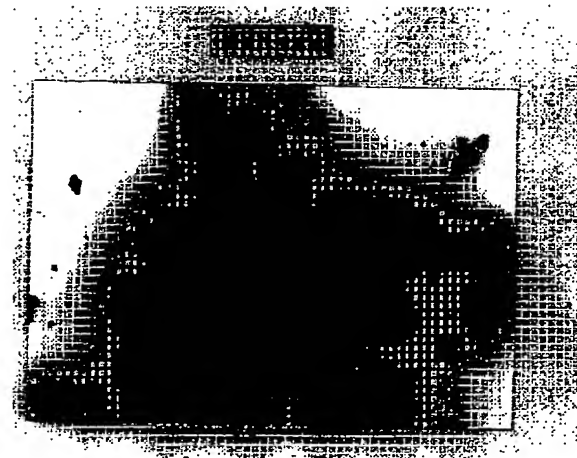
【図1】



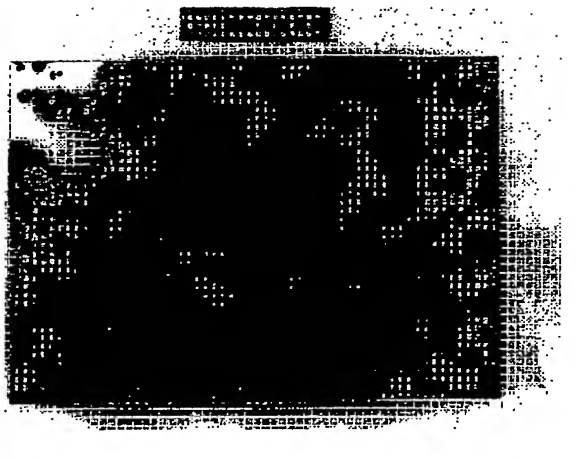
【図2】



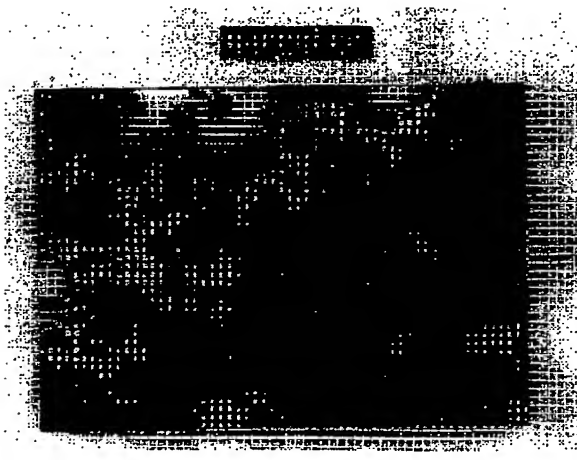
【図3】



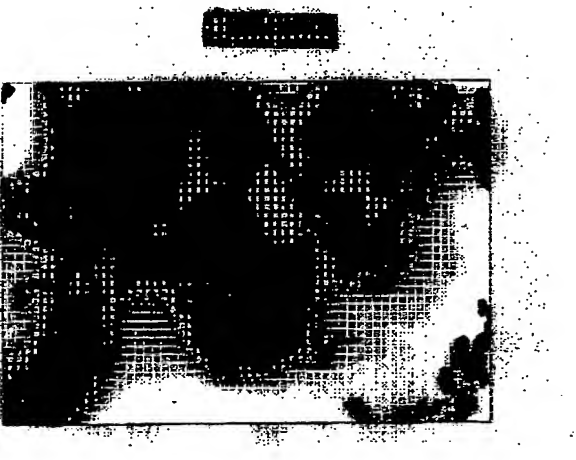
【図4】



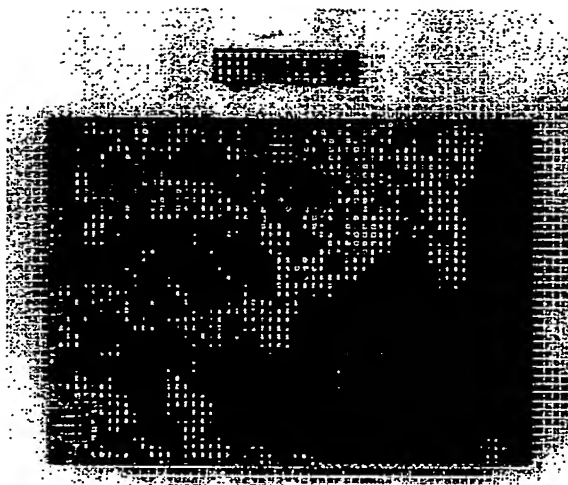
【図5】



【図6】



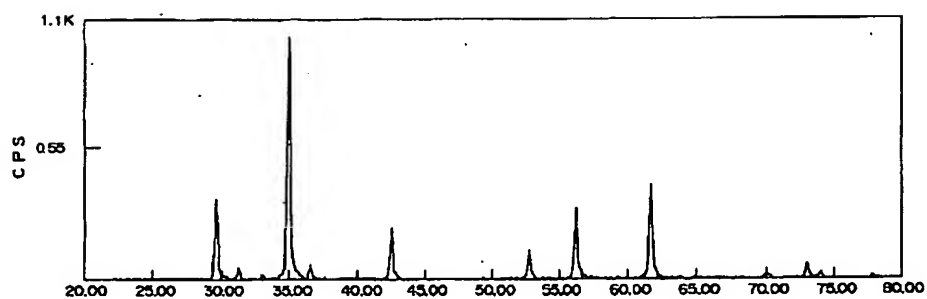
【図7】



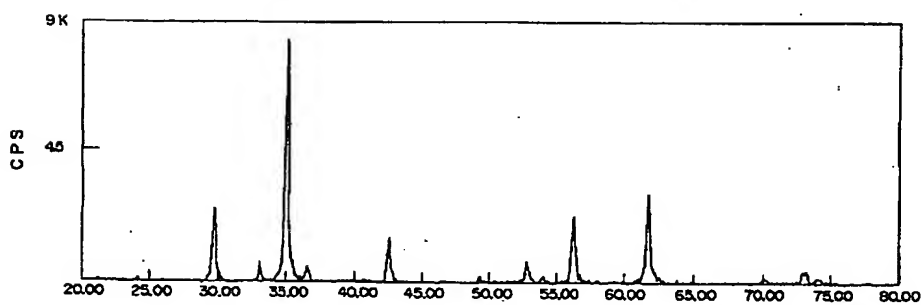
【図8】



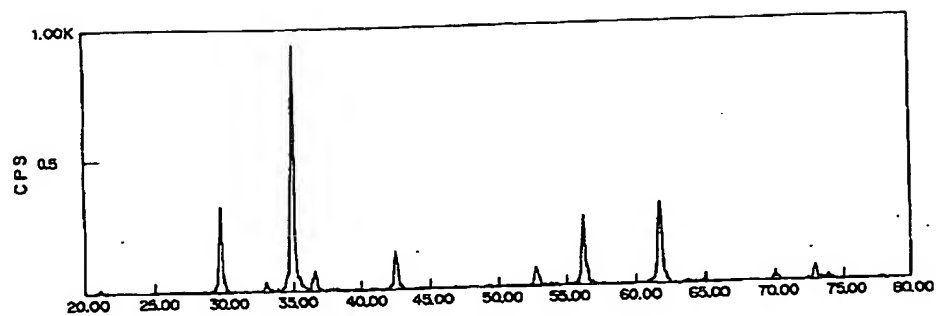
【図9】



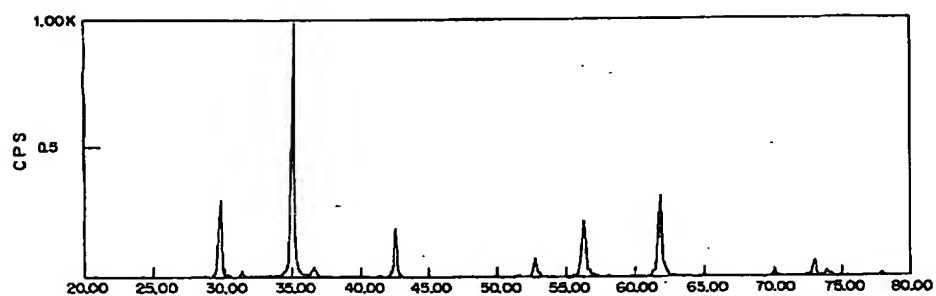
【図10】



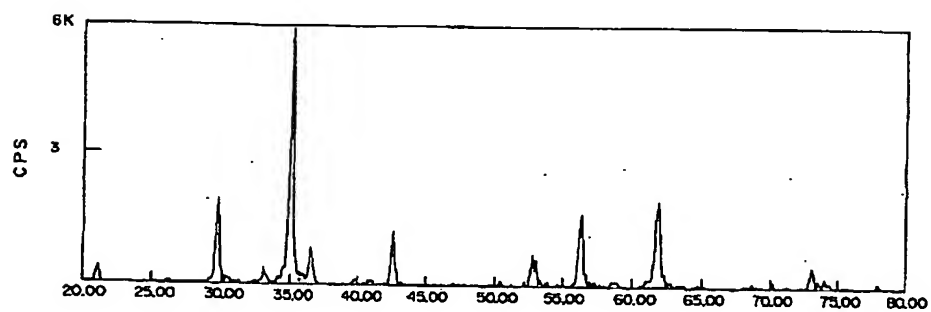
【図11】



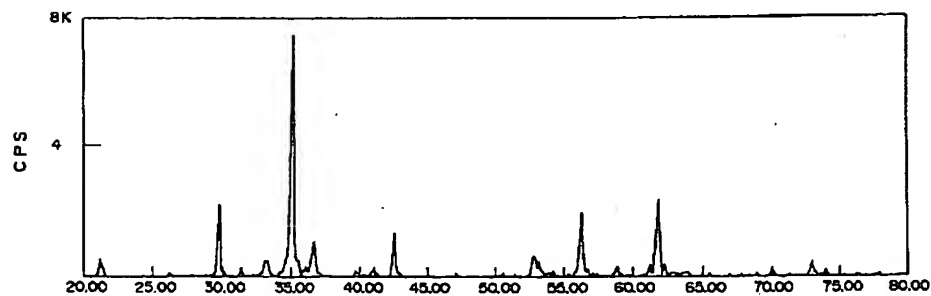
【図12】



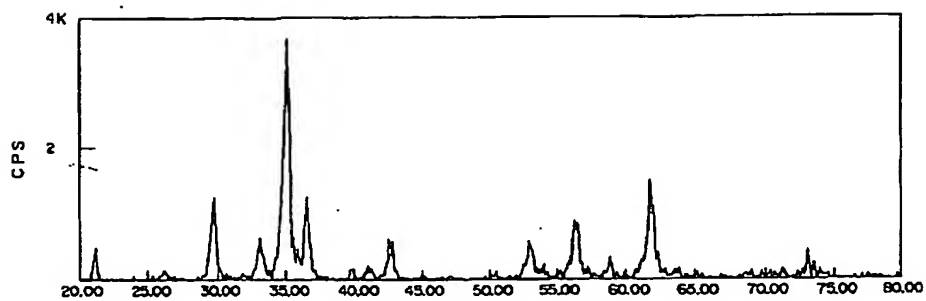
【図13】



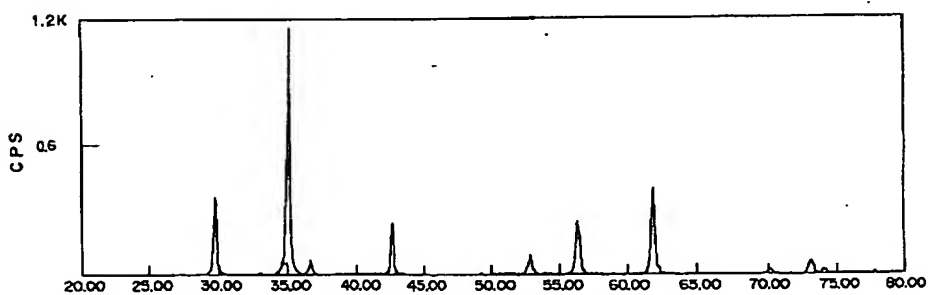
【図14】



【図15】



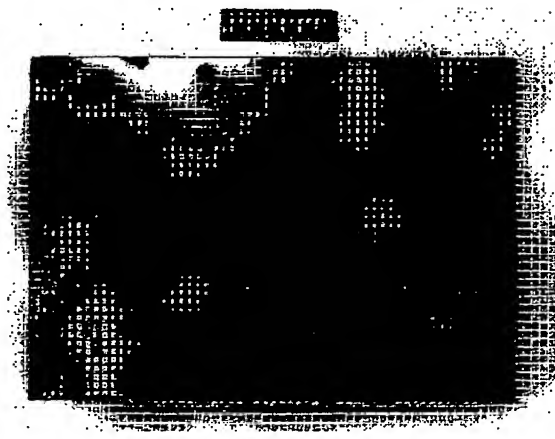
【図16】



【図17】



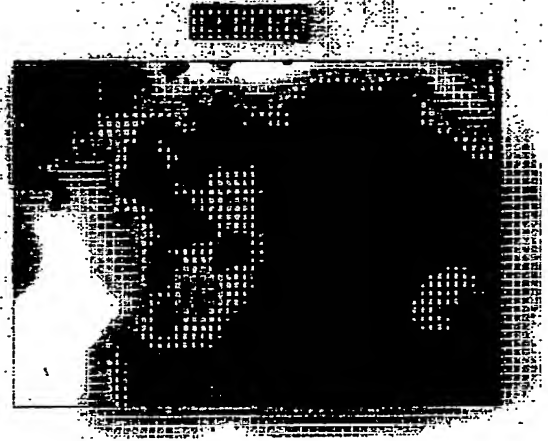
【図18】



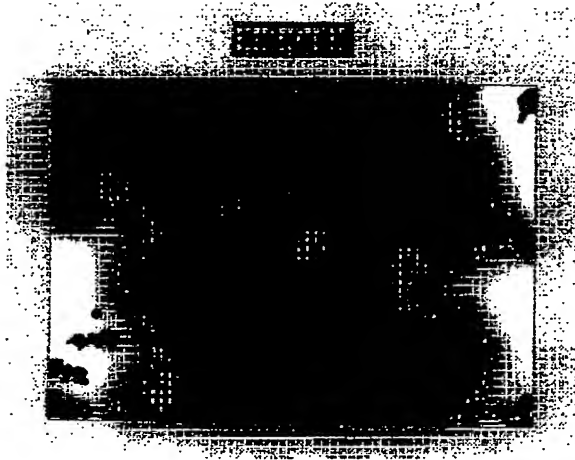
【図19】



【図20】



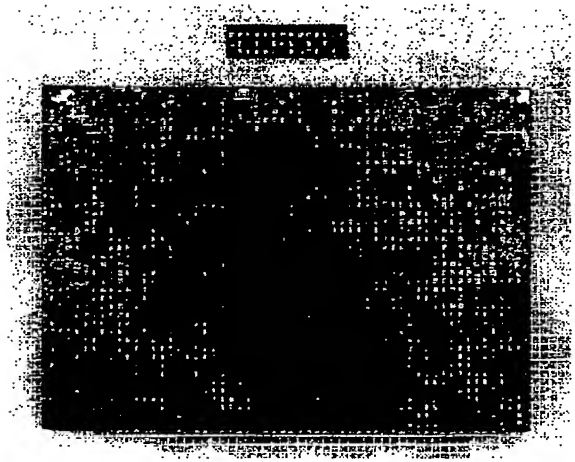
【図21】



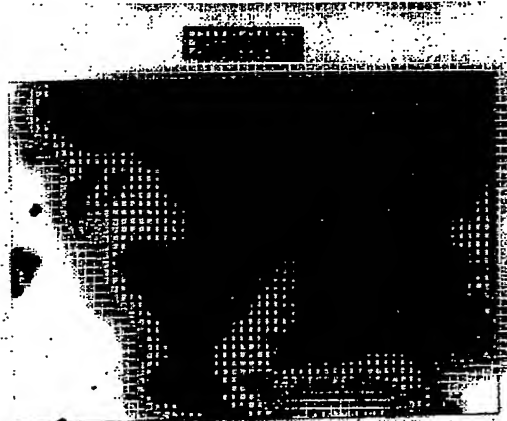
【図22】



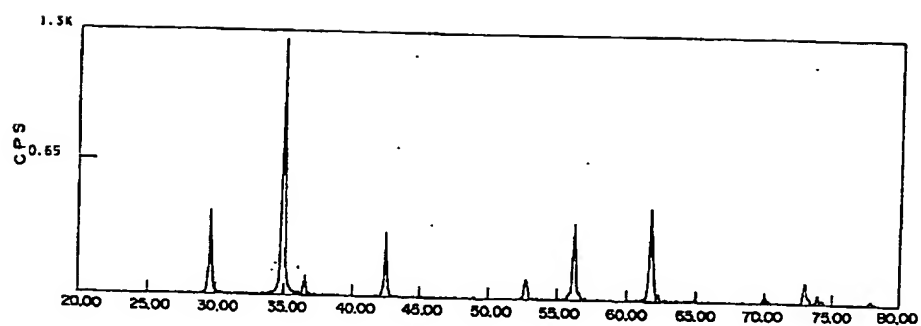
【図23】



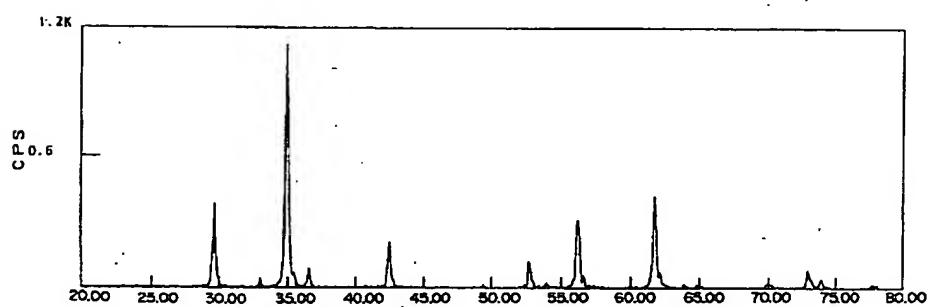
【図24】



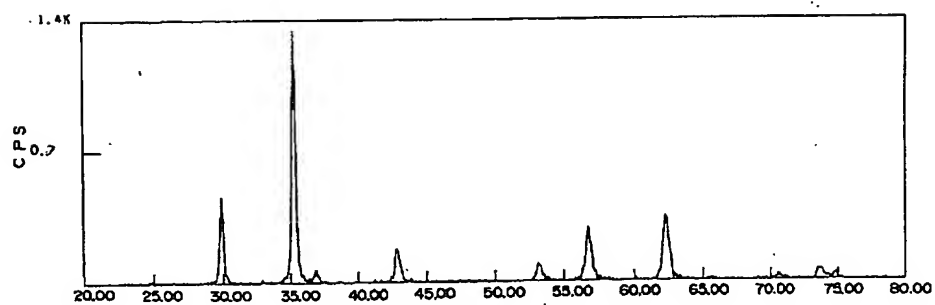
【図25】



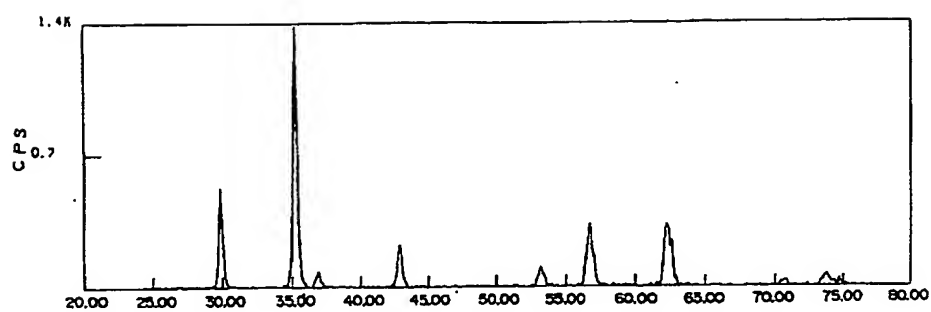
【図26】



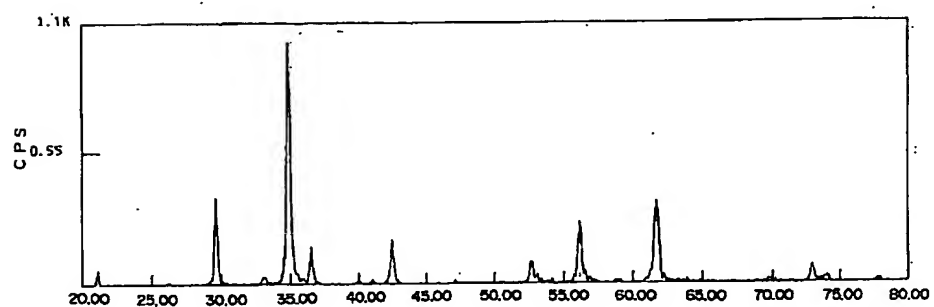
【図27】



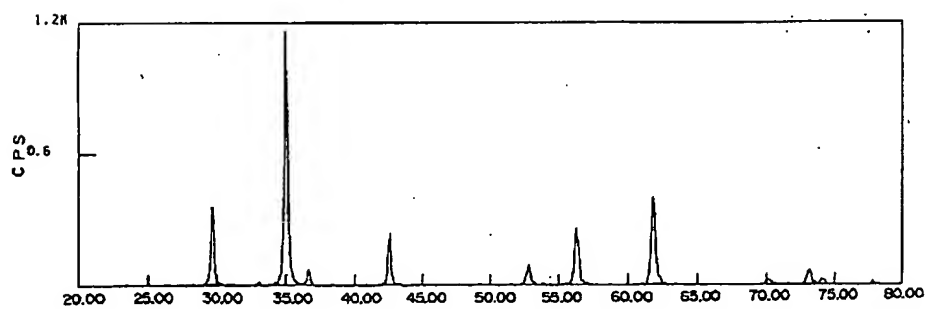
【図28】



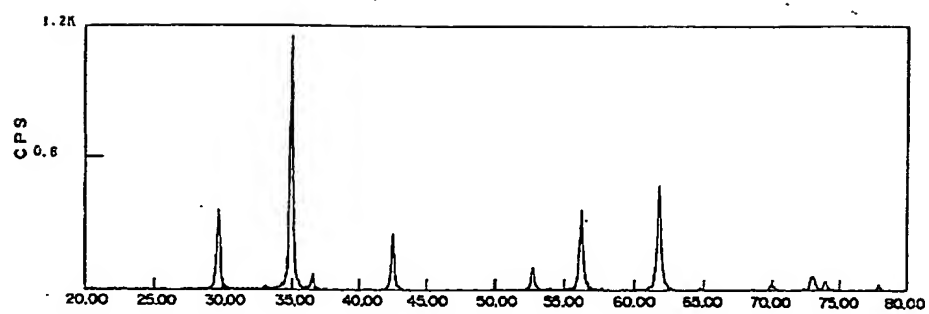
【図29】



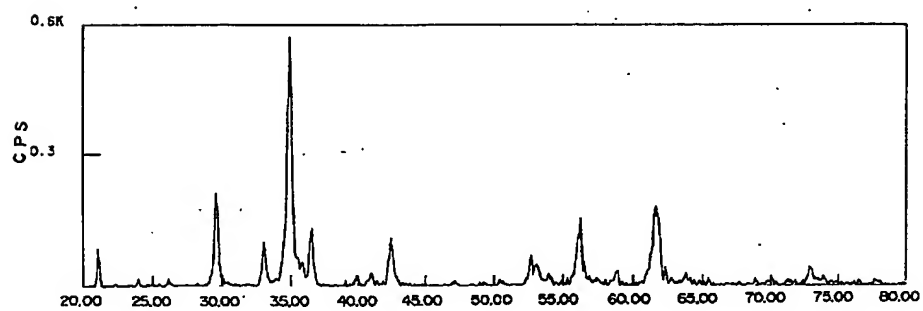
【図30】



【図31】



【図32】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.